

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-259369

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月29日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 9 J 175/04

// C 0 8 G 18/66

18/73

18/75

識別記号

F I

C 0 9 J 175/04

C 0 8 G 18/66

18/73

18/75

B

W

Z

Z

審査請求 有 請求項の数9 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-18188

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月12日

(31) 優先権主張番号 特願平9-22088

(32) 優先日 平9 (1997) 1月20日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 松浦 一成

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 馬場 聡吉

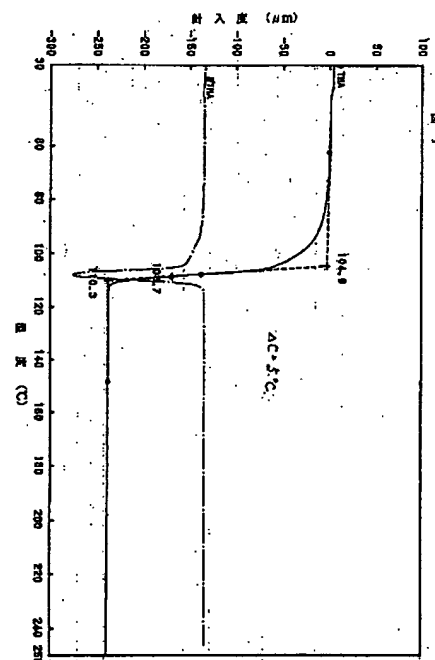
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 ホットメルト接着剤

(57) 【要約】

【課題】 シャープメルト性を有するために接着性が良好で、耐水洗濯性および耐ドライクリーニング性の優れ、しかも柔軟な風合いを与えるホットメルト接着剤を提供する。

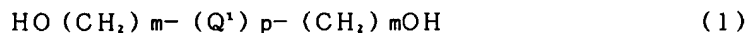
【解決手段】 熱可塑性ポリウレタン樹脂 (A) からなり、該 (A) の熱機械分析針入方式による軟化開始温度と軟化終了温度の差が0~15℃であり、かつ軟化開始温度が70~130℃であることを特徴とする。



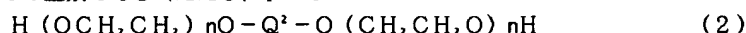
【特許請求の範囲】

【請求項1】熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)からなり、該(A)の熱機械分析針入方式による軟化開始温度と軟化終了温度の差が0～15℃であり、かつ軟化開始温度が70～130℃であることを特徴とするホットメルト接着剤。

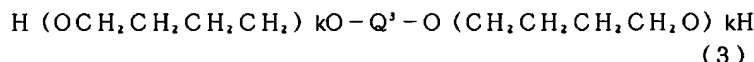
【請求項2】(A)が、対称構造を有するジイソシアネート(a1)と対称構造を有する低分子ジオール(a2)および/または対称構造を有する低分子ジアミン類*



【式中、Q¹はメチレン基、1,4-シクロヘキシレン基または1,4-フェニレン基を表し、pは0または1、mは0または1～6の整数である(ただし、pが1※



【式中、Q²はヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールFまたはビスフェノールSの水酸基を除いた残基を表し、nは1～3の整数を表す。】

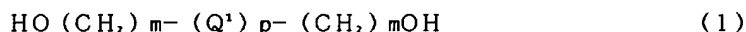


【式中、Q³はヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールFまたはビスフェノールSの水酸基を除いた残基を表し、kは1または2である。】

【請求項4】(a3)が炭素数2～12の直鎖アルキレンジアミンまたはそのケチミンである請求項2または3記載の接着剤。

【請求項5】ハードセグメント(A1)が、(a1)と(a2)および(a3)とから構成される請求項2～4のいずれか記載の接着剤。

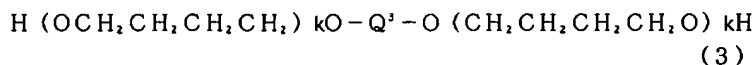
【請求項6】(a1)が1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートおよびシクロヘキサン-1,4-ジイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項2～4のいずれか記載の接着剤。



【式中、Q¹はメチレン基、1,4-シクロヘキシレン基または1,4-フェニレン基を表し、pは0または1、mは0または1～6の整数である(ただし、pが1◆



【式中、Q²はヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールFまたはビスフェノールSの水酸基を除いた残基を表し、nは1～3の整数を表す。】



【式中、Q³はヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールFまたはビスフェノールSの水酸基を除いた残基を表し、kは1または2である。】

(a3)：前記一般式(1)の水酸基が1級アミノ基(-NH₂)で置き換った構造のジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンおよびポリオキシエチレンジアミン(分子量500以下)からなる群から選ばれるジアミン、またはそれらのケチミン化合物。

* (a3)とから構成される数平均分子量が200～2000のハードセグメント(A1)と、数平均分子量が500～5000の高分子ジオール(a4)からなるソフトセグメント(A2)とを有するポリウレタン樹脂であり、(A)中のハードセグメントの含有量が5～50重量%である請求項1記載の接着剤。

【請求項3】(a2)が下記一般式(1)～(3)のいずれかで示される請求項2記載の接着剤。

※でQ¹が1,4-フェニレン基の場合およびpが0の場合はmが0となることはない。】

★た残基を表し、nは1～3の整数を表す。】

☆【請求項7】請求項1～6のいずれか記載の接着剤を塗布・固着してなる接着芯地。

【請求項8】対称構造を有するジイソシアネート(a1)と下記一般式(1)～(3)のいずれかで示される対称構造を有する低分子ジオール(a2)および/または下記対称構造を有する低分子ジアミン類(a3)とから構成される数平均分子量が200～2000のハードセグメント(A1)と、数平均分子量が500～5000の高分子ジオール(a4)からなるソフトセグメント(A2)とを有し、ハードセグメントの含有量が5～50重量%であり、熱機械分析針入方式による軟化開始温度と軟化終了温度の差が0～15℃であり、かつ軟化開始温度が70～130℃であることを特徴とする熱可塑性ポリウレタン樹脂。

◆でQ¹が1,4-フェニレン基の場合およびpが0の場合はmが0となることはない。】

※た残基を表し、nは1～3の整数を表す。】

【請求項9】請求項8記載の熱可塑性ポリウレタン樹脂からなり、10～500μmの平均粒径を有する熱可塑性ポリウレタン樹脂パウダー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はホットメルト接着剤に関する。さらに詳しくは、特に芯地用接着剤に用いた場合、柔軟性、接着性、耐ドライクリーニング性、耐水洗濯性等に優れたホットメルト接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、縫製作業の合理化方策としてホットメルト接着剤が登場し、縫製作業に革命的な合理化をもたらし、現在幅広く用いられている。従来から使用されているホットメルト接着剤としては、ポリアミド系のものが一般に用いられている。しかし、ポリアミド系接着剤はシャープメルト性（軟化開始温度と軟化終了温度との差が小さいこと）を有し、接着強度が大きく、耐水洗濯性および耐ドライクリーニング性は良好であるが、風合いが硬いという問題点がある。風合いを改善するものとして、低分子ジオールに側鎖またはエーテル結合を有する化合物を用いた熱可塑性ポリウレタン樹脂からなるもの（特開昭55-110113号公報）が提案されている。

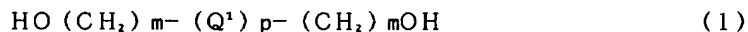
【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記熱可塑性ポリウレタン樹脂からなるものは、熱圧着したときの芯地へのしみ込みが悪いために、接着強度が低く、耐水洗濯性および耐ドライクリーニング性が不十分であるという問題点を有している。本発明の目的は、ポリウレタンの有する柔軟な風合いを損なわずに、良好な接着性と優れた耐水洗濯性および耐ドライクリーニング性を与えるホットメルト接着剤を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、熱可塑性ポリウレタン樹脂（A）からなり、該（A）の熱機械分析針入方式による軟化開始温度と軟化終了温度の差が0～15℃であり、かつ軟化開始温度が70～130℃であることを特徴とするホットメルト接着剤である。

【0005】このような軟化開始温度と軟化終了温度との差が小さい（シャープメルト性を有する）、本発明における熱可塑性ポリウレタン樹脂（A）としては、対称*

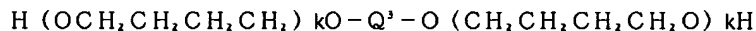


【式中、Q¹はメチレン基、1, 4-シクロヘキシルン ※でQ¹が1, 4-フェニレン基の場合およびpが0の場合または1, 4-フェニレン基を表し、pは0または合はmが0となることはない。）。

1、mは0または1～6の整数である（ただし、pが1※



【式中、Q²はヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールFまたはビスフェノールSの水酸基を除いた残基を表し、nは1～3の整数を表す。】



【式中、Q³はヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールFまたはビスフェノールSの水酸基を除いた残基を表し、kは1または2である。】

【0008】上記一般式（1）で示される低分子ジオールの具体例としては、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 4

*構造を有するジイソシアネート（a1）と対称構造を有する低分子ジオール（a2）および／または対称構造を有する低分子ジアミン類（a3）とから構成されるハードセグメント（A1）と、高分子ジオール（a4）からなるソフトセグメント（A2）とを有するポリウレタン樹脂が挙げられる。

【0006】上記対称構造を有するジイソシアネート（a1）としては、炭素数（NCO基中の炭素を除く、以下同様）2～18の脂肪族ポリイソシアネート、例えば1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 8-オクタメチレンジイソシアネート、1, 12-ドデカメチレンジイソシアネート；炭素数4～15の脂環式ポリイソシアネート、例えば4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート；炭素数8～15の芳香脂肪族ポリイソシアネート、例えばp-キシリレンジイソシアネート、炭素数6～20の芳香族ポリイソシアネート、例えば4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよびp-フェニレンジイソシアネート；およびこれらのポリイソシアネートの対称構造を有する変性物（ウレタン基、カルボジイミド基、ウレア基、ウレトジオン基、オキサゾリドン基含有対称構造の変性物など）およびこれらの2種以上の混合物が含まれる。これらのうち好ましいものは1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネートであり、特に好ましいものは1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートである。

【0007】上記対称構造を有する低分子ジオール（a2）としては、側鎖を有しないものが好ましい。そのような低分子ジオールとしては下記一般式（1）～（3）で示されるものが挙げられる。これらは2種以上を併用して用いることができる。

1-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジオール、p-キシリレングリコールなどが挙げられる。

【0009】上記一般式（2）で示される低分子ジオールの具体例としては、ヒドロキシノンのエチレンオキサイド付加物（エチレンオキサイド付加モル数2～6）、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物（エチレ

ンオキサイド付加モル数2~6)、ビスフェノールFのエチレンオキサイド付加物(エチレンオキサイド付加モル数2~6)およびビスフェノールSのエチレンオキサイド付加物(エチレンオキサイド付加モル数2~6)が挙げられる。

【0010】上記一般式(3)で示される低分子ジオールの具体例としては、ハイドロキノンのテトラヒドロフラン付加物(テトラヒドロフラン付加モル数2~4)、ビスフェノールAのテトラヒドロフラン付加物(テトラヒドロフラン付加モル数2~4)、ビスフェノールFのテトラヒドロフラン付加物(テトラヒドロフラン付加モル数2~4)およびビスフェノールSのテトラヒドロフラン付加物(テトラヒドロフラン付加モル数2~4)が挙げられる。

【0011】これらのうち好ましいものはエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、エチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノールおよび1,4-シクロヘキサジオールであり、特に好ましいものは1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールおよび1,4-シクロヘキサジメタノールである。

【0012】これら対称構造を有する低分子ジオール(a2)とともに、必要により側鎖またはエーテル基を有する低分子ジオール(ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコールなど)(a2')を併用することができる。該(a2')を併用する場合の使用量は通常20モル%以下、好ましくは15モル%以下である。20モル%を超えるとシャープメルト性が得られない。

【0013】またハードセグメントを構成する活性水素成分として、上記(a2)に代えて又は(a2)と共に、対称構造を有する低分子ジアミン類(a3)を用いることができる。該低分子ジアミン類(a3)としては、分子内に2個の1級アミノ基を有する対称構造のジアミンおよびこれらのケチミン化合物が挙げられる。

【0014】(a3)の分子内に2個の1級アミノ基を有する対称構造のジアミンとしては、側鎖を有しないも*

[(a1)の重量+(a2)の重量+(a3)の重量]/

[(a1)のモル数-(a2)のモル数-(a3)のモル数] (4)

【0019】また熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)中のハードセグメント(A1)の含有量[(A)中の(a1)+(a2)+(a3)の重量比率]は、通常5~50重量%、好ましくは8~40重量%、特に好ましくは10~30重量%である。5重量%未満ではシャープメルト性が得られず、50重量%を超えると軟化開始温度が高くなり実用的でない。

【0020】熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)を構成する、ソフトセグメント(A2)に用いられる高分子ジオール(a4)の数平均分子量は通常500~5,000、好ましくは700~3,000であり、重量平均分子量/数平均分子量は通常1.0~3.0、好ましくは

*のが好ましい。そのようなジアミンの具体例としては、前記一般式(1)の水酸基が1級アミノ基(-NH₂)で置き換った構造のジアミン、例えばエチレンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、1,8-オクタメチレンジアミン、1,12-ドデカメチレンジアミン、p-キシリレンジアミン等;その他のジアミン、例えばp-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、ポリオキシエチレンジアミン(分子量500以下)等;およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0015】ケチミン化合物としては、これらのジアミンとケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等)との反応物であるケチミン化合物が挙げられる。

【0016】これら低分子ジアミン類(a3)として例示したものうち、好ましいものは、エチレンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、1,8-オクタメチレンジアミン、1,12-ドデカメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、ポリオキシエチレンジアミン(分子量500以下)およびこれらのジアミンのケチミン化合物であり、特に好ましいものは、1,6-ヘキサメチレンジアミンおよびそのケチミン化合物である。

【0017】また、(a2)と(a3)は、(a2)のみ、または(a3)のみを用いることもできるが、(a2)と(a3)を併用するのが好ましく、そのモル比は(a2)/(a3)=0.5~1.0がとくに好ましい。

【0018】本発明において、(a1)、(a2)および/または(a3)から構成されるハードセグメント(A1)の数平均分子量は、通常200~2000、好ましくは300~1000である。200未満ではシャープメルト性が得られず、2000を超えると軟化開始温度が高くなりすぎる。ハードセグメント(A1)の数平均分子量は、下記計算式(4)から求めることができる。

1.0~2.0である。数平均分子量が500未満では風合いが硬くなるとともに軟化開始温度が高くなりすぎ、5000を超えるとシャープメルト性が得られなくなる。

【0021】高分子ジオール(a4)としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリシロキサングリコール、ポリブタジエングリコール、アクリルポリオール、ポリマーポリオール(高分子ポリオール中でビニル単量体を重合してなるポリオール)およびこれら2種以上の混合物が挙げられる。上記高分子ジオールのうち好ましいものは、ポリエーテルポ

リオールおよびポリエステルポリオールである。

【0022】ポリエーテルポリオールとしては、2個の活性水素原子を有する化合物（たとえば2価アルコール、2価フェノールなど）にアルキレンオキサイドが付加した構造の化合物およびそれらの混合物が挙げられる。

【0023】上記2価アルコールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-および1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールなどのアルキレングリコール、環状基を有するジオール（たとえば、特公昭45-1474号公報明細書に記載のもの）などが挙げられる。また、2価フェノールとしてはピロガロール、ハイドロキノン、フロログルシンなどの単環多価フェノール；ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールFなどのビスフェノール類などが挙げられる。これらのうち好ましいものは2価アルコールである。

【0024】アルキレンオキサイドとしては、炭素数2～8のアルキレンオキサイドおよび置換アルキレンオキサイド、例えばエチレンオキサイド（以下EOと略記）、プロピレンオキサイド（以下POと略記）、1, 2-, 1, 3-, 1, 4-または2, 3-ブチレンオキサイド、スチレンオキサイドおよびこれらの2種以上の併用（ブロックまたはランダム付加）が挙げられる。これらのうち好ましいものはPO単独およびEOとPOの併用である。

【0025】ポリエステルポリオールとしては、例えば①低分子ポリオールの1種以上とポリカルボン酸との縮合重合による縮合ポリエステルポリオール；②低分子ポリオールの1種以上を開始剤としてラク톤を開環重合して得られるポリラクトンポリオール；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0026】上記①または②における低分子ポリオールとしては、例えば脂肪族低分子ジオール類（エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオールなど）；環状基を有する低分子ジオール類〔例えば特公昭45-1474号公報明細書に記載のもの：1, 4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、m-またはp-キシリレングリコールなど〕；ビスフェノール類のアルキレンオキサイド低分子付加物（分子量500未満）；およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0027】上記①におけるポリカルボン酸の具体例としては、脂肪族ジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸など）、芳香族ジカルボン酸（テレフタル酸、イソフタル酸など）およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0028】上記②におけるラクトンとしてはγ-ブチ

ロラクトン、γ-バレロラクトン、ε-カプロラクトンおよびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0029】ポリエーテルエステルポリオールとしては、前記ポリエーテルポリオールの1種以上と前記ポリエステルポリオールで例示したポリカルボン酸の1種以上とをエステル化反応して得られるものが挙げられる。

【0030】本発明における熱可塑性ポリウレタン樹脂（A）の数平均分子量は、通常4000～30000、好ましくは8000～20000である。4000未満では接着強度が不足し、30000を超えると軟化開始温度が高くなりすぎることがある。

【0031】熱可塑性ポリウレタン樹脂（A）の製造方法としては、例えば、①無溶剤下または溶剤の存在下で、ジイソシアネート（a1）と低分子ジオール（a2）および／またはジアミン（a3）、高分子ジオール（a4）および必要により重合停止剤（a5）とを一括に重合反応する方法；②無溶剤下または溶剤の存在下で、（a1）と（a4）とを反応させて、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（A3）とし、該ウレタンプレポリマー（A3）を無溶剤下または溶剤の存在下で、（a2）および／または（a3）、または（a1）と（a2）および／または（a3）からなるハードセグメントと、必要により重合停止剤（a5）と重合反応する方法；③無溶剤下または溶剤の存在下で得られたウレタンプレポリマー（A3）、または（A3）と（a2）を反応させたウレタンプレポリマー、または（a1）と（a2）からなるハードセグメントと（A3）とを反応させたウレタンプレポリマーを、分散安定剤を含む水中に高速攪拌機を用いて分散し、水および／または低分子ジアミン（a3）と必要により重合停止剤（a5）とを反応させる方法；④無溶剤下または溶剤の存在下で得られたウレタンプレポリマー（A3）、または（A3）と（a2）を反応させたウレタンプレポリマー、または（a1）と（a2）からなるハードセグメントと（A3）とを反応させたウレタンプレポリマーを、分散安定剤を含む非水系分散媒（ヘキサン、ヘプタン等）中に分散し、低分子ジアミン（a3）と必要により（a5）を反応させる方法などが挙げられる。これらの方法において、重合停止剤（a5）は所定の分子量（粘度）に達した段階で添加してもよい。これらの方法のうち特に好ましい製造方法は③の方法である。

【0032】上記重合停止剤（a5）としては、1価のアルコール（メタノール、エタノール、n-ブタノール、セロソルブ、フェノールのアルキレンオキサイド付加物等）およびモノアミン（ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン等）が挙げられ、これらのうちモノアミンが好ましい。

【0033】ウレタン化反応において、必要により公知の触媒を使用できる。該触媒の具体例としては、有機金属化合物〔ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズ

10

20

30

40

50

ジラウレート、スタナスオクテート等]；アミン類[トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ジアザビシクロウンデセン等]；およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。触媒の使用量は特に限定はないが熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)100重量部当り、通常0.001~0.05重量部である。

【0034】また、ウレタン化反応において、必要により公知の溶剤(ジメチルホルムアミド、トルエン、メチルエチルケトン等)を使用できる。

【0035】上記③の製造方法により本発明の接着剤を製造する方法において、ウレタンプレポリマー、低分子ジアミン(a3)および必要により重合停止剤(a5)の混合体(A4)100重量部に対する、分散安定剤と水とからなる分散安定剤液の量は、通常少なくとも50重量部、好ましくは100~1000重量部である。50重量部未満では混合体(A4)の分散状態が悪く、好ましい粒度の樹脂粉末を得ることが困難となる。また必要により混合体(A4)を低粘度化するために加温(例えば40~100℃)してもよく、また、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、塩素系溶剤、芳香族溶剤等のイソシアネートに不活性な有機溶剤を添加してもよい。高速分散機の回転数は通常少なくとも1000rpm、好ましくは3000~10000rpmである。

【0036】上記方法において(a3)および必要により(a5)は、ウレタンプレポリマーを水中に分散させた後に添加してもよく、またウレタンプレポリマーの分散直前に添加してもよいが、反応がより均一に行われる点で後者の方が好ましい。

【0037】本発明における熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)の熱機械分析針入方式による軟化開始温度(測定条件：昇温速度5℃/分、荷重5g、針直径0.5mm)は、通常70~130℃、好ましくは80~120℃である。70℃未満では保存時にブロッキングを起こし易く、130℃を超えると接着温度における熱溶解性が悪くなり、十分な接着強度が得られない。また該方式による軟化開始温度と軟化終了温度の差は、通常0~15℃、好ましくは0~10℃である。15℃を超えるとシャープメルト性が得られない。

【0038】上記熱機械分析針入方式は、例えば、斎藤安俊著「物質科学のための熱分析の基礎」[1990年共立出版発行]350頁や日本熱測定学会編「新熱分析の基礎と応用」[(株)リアライズ社発行]68頁に記載された方法である。

【0039】本発明の接着剤を接着芯地用に用いる場合は、通常、粉体または水系ペーストの形態で用いられる。粉体または水系ペーストを得る方法としては、前記①または②の重合方法のうち無溶剤系で重合した場合は冷凍粉碎することにより粉体が得られ、前記①、②または④の重合方法のうち溶剤系で重合した場合は噴霧乾燥することにより粉体が得られる。前記③の方法の分散安

定剤を含む水中で分散重合した場合は濾過、遠心脱水等で分離、乾燥することにより粉体が得られ、重合反応終了後の分散液に増粘剤を添加することにより水系ペーストが得られる。また、前記の分散安定剤を含む非水系分散媒中で重合反応した場合は、濾過等で分離、乾燥することにより粉体が得られる。

【0040】前記③の方法で用いられる分散安定剤は、非水溶性または水溶性のものであって、かつ形成される熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)を乳化させないものが好ましい。

【0041】非水溶性分散安定剤としては、分子中に熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)と親和性を有する部分と、親水性を有する部分とから構成されており、親和性を有する部分と親水性を有する部分とが、エステル結合またはウレタン結合(好ましくはウレタン結合)で結合しているものが挙げられ、好ましい具体例としてはポリエチレンジアジレート(数平均分子量1000)/1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート/ポリエチレングリコール(数平均分子量2000)[1/1/1モル]反応物、ポリプロピレングリコール(数平均分子量1000)/イソフォロンジイソシアネート/ポリエチレングリコール(数平均分子量2000)[1/1/1モル]反応物などが挙げられる。

【0042】また、水溶性分散安定剤としては、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース系水溶性樹脂、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩類、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、第三リン酸塩類等が挙げられ、これらのうちではポリビニルアルコールが好ましい。

【0043】分散安定剤の使用量は、熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)100重量部当たり通常0.1~5部、好ましくは0.2~3部である。

【0044】本発明の接着剤には、必要に応じて公知の添加剤(顔料、離型剤、染料、耐候安定剤、滑剤、可塑剤、アンチブロッキング剤、カップリング剤、耐熱安定剤、難燃剤等)を含有させてもよい。

【0045】本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)からなるホットメルト接着剤を、粉体またはペースト形で用いる場合の平均粒径は、通常10~500μm、好ましくは30~200μmである。上記平均粒径はマイクロ型電磁振動ふるい器M-2型[筒井理化学器械(株)製]により測定される値である。平均粒径が10μm未満では、粉塵が多く発生し作業環境が悪化し、500μmを超えると芯地のドットが大きくなり過ぎ表地と接着した場合、接着剤が芯地や表地からしみ出し、製品の外觀や風合いを損ね易くなる。

【0046】本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)からなるホットメルト接着剤のJIS-K7210-B

10

20

30

40

50

法によるメルトインデックス（条件：160℃、2.16Kg）は、通常30～500g/10分、好ましくは50～300g/10分である。この範囲外では適度な流動性が得られず満足する接着強度が得られない傾向にある。

【0047】本発明のホットメルト接着剤を用いた接着芯地の製造およびそれによる布地の接着は通常の方法で行なうことができる。すなわち、接着芯地は、例えば本発明の接着剤を粉体または水系ペーストの形態で芯地（ポリエステル/綿 混紡ブロード布、ポリエステル、綿など）に塗布し（塗布量：通常5～30g/m²）、加熱固着（加熱条件：通常120～160℃×1～3分間）することにより製造することができる。得られた接着芯地は、表地（綿ニット布、ウールギャバ布、ポリエステル/綿 混紡ブロード布など）に接着芯地プレス機を用いて加熱プレス（条件：通常130～160℃×荷重200～500g/cm²×10～20秒間）して接着される。

【0048】また本発明によるシャープメルト性を有する熱可塑性ポリウレタン樹脂からなるホットメルト接着剤は接着芯地以外にもスラッシュ成形材料や粉体塗料等の成形材料用にも適している。

【0049】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下の記載において部は重量部、％は重量％を示す。

【0050】製造例1

攪拌棒および温度計を備えた4つ口フラスコに、ポリエチレンアジベートジオール（分子量2000）4600部を投入し、3mmHgの減圧下で110℃に加熱して1時間脱水を行った。続いて1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート773部を投入し、110℃で3時間反応を行い、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。さらにこのプレポリマーに1,4-ブタンジオール58.5部と1,6-ヘキサジオール76.7部を投入し、110℃で3時間反応を行い、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーの遊離イソシアネート（NCO）基含量は1.53％であった。このプレポリマー145部を、145部のメチルエチルケトン（MEK）に溶解し、この溶液に1,6-ヘキサメチレンジアミンとMEKの反応物（ケチミン化物）3.69部とジ-n-ブチルアミン2.58部を加え均一に混合した後、1％濃度ポリビニルアルコール水溶液750部を添加し、ウルトラデスパーザー（ヤマト科学製）を使用し、回転数9000rpmで1分間混合した。次いでブロッキング防止剤「サイリシア435」、富士シリシア化学（株）製3部を加え、さらに3時間攪拌して反応を完結させた後、濾別、乾燥を行い樹脂粉末（P1）を調製した。この樹脂粉末のハードセグメント含有量（計算値、以下

同様）は19.0％であり、ハードセグメントの数平均分子量（計算値、以下同様）は367、平均粒径は120μm、メルトインデックス（JIS-K7210-B法、160℃、2.16Kg、以下同様）は60g/10分であった。

【0051】製造例2

攪拌棒および温度計を備えた4つ口フラスコに、ポリエチレンアジベートジオール（分子量2000）4600部を投入し、3mmHgの減圧下で110℃に加熱して1時間脱水を行った。続いて1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート773部を投入し、110℃で3時間反応を行い、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。さらにこのプレポリマーに1,6-ヘキサジオール153部を投入し、110℃で3時間反応を行い、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーのNCO基含量は1.52％であった。このプレポリマー145部を、145部のMEKに溶解し、この溶液に1,6-ヘキサメチレンジアミンとMEKの反応物（ケチミン化物）3.65部とジ-n-ブチルアミン2.58部を加え均一に混合した後、1％濃度ポリビニルアルコール水溶液750部を添加し、ウルトラデスパーザー（ヤマト科学製）を使用し、回転数9000rpmで1分間混合した。次いでブロッキング防止剤「サイリシア435」、富士シリシア化学（株）製3部を加え、さらに3時間攪拌して反応を完結させた後、濾別、乾燥を行い樹脂粉末（P2）を調製した。この樹脂粉末のハードセグメント含有量は19.2％であり、ハードセグメントの数平均分子量は372、平均粒径は150μm、メルトインデックスは52g/10分であった。

【0052】製造例3

攪拌棒および温度計を備えた4つ口フラスコに、ポリエチレンアジベートジオール（分子量3000）6900部を投入し、3mmHgの減圧下で110℃に加熱して1時間脱水を行った。続いて1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート773部を投入し、110℃で3時間反応を行い、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。さらにこのプレポリマーに1,4-ブタンジオール58.5部と1,6-ヘキサジオール76.7部を投入し、110℃で3時間反応を行い、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーのNCO含量は1.08％であった。このプレポリマー146部を、146部のMEKに溶解し、この溶液に1,6-ヘキサメチレンジアミンとMEKの反応物（ケチミン化物）1.97部とジ-n-ブチルアミン2.58部を加え均一に混合した後、1％濃度ポリビニルアルコール水溶液750部を添加し、ウルトラデスパーザー（ヤマト科学製）を使用し、回転数9000rpmで1分間混合した。次いでブロッキング防止剤「サイリシア435」、富士シリシア化学

(株)製] 3部を加え、さらに3時間攪拌して反応を完結させた後、濾別、乾燥を行い樹脂粉末(P3)を調製した。この樹脂粉末のハードセグメント含有量は13.8%であり、ハードセグメントの数平均分子量は340、平均粒径は80 μ m、メルトインデックスは80g/10分であった。

【0053】製造例4

攪拌棒および温度計を備えた4つ口フラスコに、ポリエチレンアジベートジオール(分子量2000)4600部を投入し、3mmHgの減圧下で110℃に加熱して1時間脱水を行った。続いて1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート773部を投入し、110℃で3時間反応を行い、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。さらにこのプレポリマーに1, 4-ブタンジオール58.5部と1, 4-シクロヘキサジメタノール93.6部を投入し、110℃で3時間反応を行い、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーのNCO基含量は1.52%であった。このプレポリマー145部を、145部のMEKに溶解し、この溶液に1, 6-ヘキサメチレンジアミンとMEKの反応物(ケチミン化物)3.65部とジ-n-ブチルアミン2.58部を加え均一に混合した後、1%濃度ポリビニルアルコール水溶液750部を添加し、ウルトラデスパーザー(ヤマト科学製)を使用し、回転数9000rpmで1分間混合した。次いでブロッキング防止剤[「サイリシア435」、富士シリシア化学(株)製]3部を加え、さらに3時間攪拌して反応を完結させた後、濾別、乾燥を行い樹脂粉末(P4)を調製した。この樹脂粉末のハードセグメント含有量は19.2%であり、ハードセグメントの数平均分子量は371、平均粒径は80 μ m、メルトインデックスは95g/10分であった。

【0054】製造例5

製造例1と同じプレポリマー144部を、144部のMEKに溶解し、この溶液に1, 12-ドデカメチレンジアミンとMEKの反応物(ケチミン化物)5.02部とジ-n-ブチルアミン2.58部を加え均一に混合した後、1%濃度ポリビニルアルコール水溶液750部を添加し、ウルトラデスパーザー(ヤマト科学製)を使用し、回転数9000rpmで1分間混合した。次いでブロッキング防止剤[「サイリシア435」、富士シリシア化学(株)製]3部を加え、さらに3時間攪拌して反応を完結させた後、濾別、乾燥を行い樹脂粉末(P5)を調製した。この樹脂粉末のハードセグメント含有量は19.9%であり、ハードセグメントの数平均分子量は373、平均粒径は100 μ m、メルトインデックスは80g/10分であった。

【0055】製造例6

ポリエチレンアジベートジオール(分子量3000)に代えてポリブチレンアジベートジオール(分子量300

0)を用いた以外は、製造例3と同様にして、樹脂粉末(P6)を調製した。この樹脂粉末のハードセグメント含有量は13.8%であり、ハードセグメントの数平均分子量は340、平均粒径は80 μ m、メルトインデックスは80g/10分であった。

【0056】比較製造例1

攪拌棒および温度計を備えた4つ口フラスコに、ポリエチレンアジベートジオール(分子量2000)4600部を投入し、3mmHgの減圧下で110℃に加熱して1時間脱水を行った。続いて非対称構造のジイソシアネートであるイソフロロンジイソシアネート1021部を投入し、110℃で3時間反応を行い、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。さらにこのプレポリマーに1, 4-ブタンジオール58.5部と1, 6-ヘキサジオール76.7部を投入し、110℃で3時間反応を行い、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーのNCO基含量は1.46%であった。このプレポリマー146部を、146部のMEKに溶解し、この溶液に1, 6-ヘキサメチレンジアミンとMEKの反応物(ケチミン化物)3.43部とジ-n-ブチルアミン2.58部を加え均一に混合した後、1%濃度ポリビニルアルコール水溶液750部を添加し、ウルトラデスパーザー(ヤマト科学製)を使用し、回転数9000rpmで1分間混合した。次いでブロッキング防止剤[「サイリシア435」、富士シリシア化学(株)製]3部を加え、さらに3時間攪拌して反応を完結させた後、濾別、乾燥を行い比較の樹脂粉末(P7)を調製した。この樹脂粉末のハードセグメント含有量は22.4%であり、ハードセグメントの数平均分子量は455、平均粒径は120 μ m、メルトインデックスは100g/10分であった。

【0057】比較製造例2

攪拌棒および温度計を備えた4つ口フラスコに、ポリエチレンアジベートジオール(分子量2000)4600部を投入し、3mmHgの減圧下で110℃に加熱して1時間脱水を行った。続いて非対称構造のジイソシアネートであるイソフロロンジイソシアネート1021部を投入し、110℃で3時間反応を行い、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。さらにこのプレポリマーに非対称構造のジオールであるプロパン-1, 2-ジオール98.8部を投入し、110℃で3時間反応を行い、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーのNCO基含量は1.46%であった。このプレポリマー146部を、146部のMEKに溶解し、この溶液に1, 6-ヘキサメチレンジアミンとMEKの反応物(ケチミン化物)3.69部とジ-n-ブチルアミン2.58部を加え均一に混合した後、1%濃度ポリビニルアルコール水溶液750部を添加し、ウルトラデスパーザー(ヤマト科学製)を使用し、回転数9000rpmで1分間混合

した。次いでブロッキング防止剤〔サイリシア435〕、富士シリシア化学(株)製〕3部を加え、さらに3時間攪拌して反応を完結させた後、濾別、乾燥を行い比較の樹脂粉末(P8)を調製した。この樹脂粉末のハードセグメント含有量は18.5%であり、ハードセグメントの数平均分子量は450、平均粒径は120 μ m、メルトインデックスは70g/10分であった。

【0058】比較製造例3

製造例1と同じプレポリマー144部を、144部のMEKに溶解し、この溶液に非対称構造ジアミンであるイソフロンジアミンとMEKの反応物(ケチミン化物)4.53部とジ-n-ブチルアミン2.58部を加え均一に混合した後、1%濃度ポリビニルアルコール水溶液750部を添加し、ウルトラデスパーザー(ヤマト科学製)を使用し、回転数9000rpmで1分間混合した。次いでブロッキング防止剤〔サイリシア435〕、富士シリシア化学(株)製〕3部を加え、さらに3時間攪拌して反応を完結させた後、濾別、乾燥を行い比較の樹脂粉末(P9)を調製した。この樹脂粉末のハードセグメント含有量は19.4%であり、ハードセグメントの数平均分子量は379、平均粒径は80 μ m、メルトインデックスは75g/10分であった。

【0059】比較製造例4

攪拌棒および温度計を備えた4つ口フラスコに、ポリカプロラクトンジオール(分子量400)800部を投入し、3mmHgの減圧下で110℃に加熱して1時間脱水を行った。続いて1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート672部を投入し、110℃で3時間反応を行い、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。さらにこのプレポリマーに1,6-ヘキサンジオール118部を投入し、110℃で3時間反応を行い、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーのNCO基含量は5.28%であった。このプレポリマー138部を、138部のMEKに溶解し、この溶液に1,6-ヘキサメチレンジアミンとMEKの反応物(ケチミン化物)17.3部とジ-n-ブチルアミン2.58部を加え均一に混合した後、1%濃度ポリビニルアルコール水溶液750部を添加し、ウルトラデスパーザー(ヤマト科学製)を使用し、回転数9000rpmで1分間混合した。次いでブロッキング防止剤〔サイリシア435〕、富士シリシア化学(株)製〕3部を加え、さらに3時間攪拌して反応を完結させた後、濾別、乾燥を行い、樹脂粉末(P10)を調製した。この樹脂粉末のハードセグメント含有量は53.6%であり、ハードセグメントの数平均分子量は423、平均粒径は200 μ m、メルトインデックスは10g/10分であった。

【0060】比較製造例5

ポリエチレンアジベートジオール(分子量2000)に

代えてポリブチレンアジベートジオール(分子量2000)を用いた以外は、比較製造例1と同様にして、樹脂粉末(P11)を調製した。この樹脂粉末のハードセグメント含有量は22.4%であり、ハードセグメントの数平均分子量は455、平均粒径は120 μ m、メルトインデックスは100g/10分であった。

【0061】実施例1~6および比較例1~5

樹脂粉末(P1)~(P6)からなる接着剤(実施例1~6)、および樹脂粉末(P7)~(P11)からなる接着剤(比較例1~5)について、下記試験法により性能評価を行った。その結果を表1に示す。また、実施例6に用いた樹脂粉末(P6)および比較例5に用いた樹脂粉末(P11)の下記試験におけるTMAチャートそれぞれ図1および図2に示す。図中のTMA曲線(実線)の接線(破線)の交点の温度が軟化開始温度および軟化終了温度に相当し、またDTMA曲線(鎖線)はTMA微分曲線を示す。

(1) 軟化開始温度および軟化終了温度: 接着剤樹脂粉末をジメチルホルムアミドに溶解し、濃度20%の溶液から膜厚約200 μ mのフィルムを作成した。このフィルムを試料として、軟化開始温度および軟化終了温度は、熱機械分析装置「サーモフレックスTMA8140」およびデータ処理装置「TAS100」(理学電機株式会社製)を使用し、熱機械分析針入方式(以下、TMAと記す。)により求めた。TMAチャートにおいて、「JIS K7121-1987、P. 5、図3、階段状変化」の方法に準じて、軟化開始温度は補外ガラス転移開始温度(T_{ig})と同じ方法で、軟化終了温度は補外ガラス転移終了温度(T_{eq})と同じ方法でそれぞれ求めた。(TMA測定条件: 昇温速度5℃/分、荷重5g、針直径0.5mm。)

(2) 接着強度および風合い: 接着剤樹脂粉末をパウダーコーティング方式により、ポリエステル/綿=65/35混紡ブロード布上に20g/m²となるように塗布し、150℃×1分加熱固着し接着芯地を作成した。得られた接着芯地を綿ニット布の表地に接着芯地プレス機〔神戸電気(株)製〕を用いて140℃×荷重300g/cm²×15秒の条件で接着を行った。得られた接着布地について下記試験方法により性能試験を行った。

接着強度: 「オートグラフP-100型」(島津製作所製)を用い、引張速度200mm/分で180度剥離強度を測定した(単位=Kg/インチ)。

耐ドライクリーニング性および耐水洗濯性: JIS-L1089に準じて評価した(単位=Kg/インチ)。

風合い: 接着後の芯地の柔軟性について手触りにより判定した。

【0062】

【表1】

17

18

	実 施 例						比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
樹脂粉末	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
軟化開始 温度 (℃)	115	118	110	108	113	105	70	100	75	140	82
ΔT (℃)	5	6	5	10	7	5	38	23	31	7	31
接着強度	1.8	1.7	1.7	1.3	1.5	1.7	0.2	0.4	0.3	0.2	0.3
ドライクリ ーニング後 接着強度	1.3	1.4	1.4	1.1	1.3	1.4	0.1	0.3	1.1	1.3	0.1
水洗濯後 接着強度	1.3	1.2	1.3	1.1	1.2	1.3	0.1	0.2	1.1	1.2	0.1
風合い	良	良	良	良	良	良	良	良	良	不	良
	好	好	好	好	好	好	好	好	好	良	好

(注) ΔT：軟化開始温度と軟化終了温度の差

【0063】

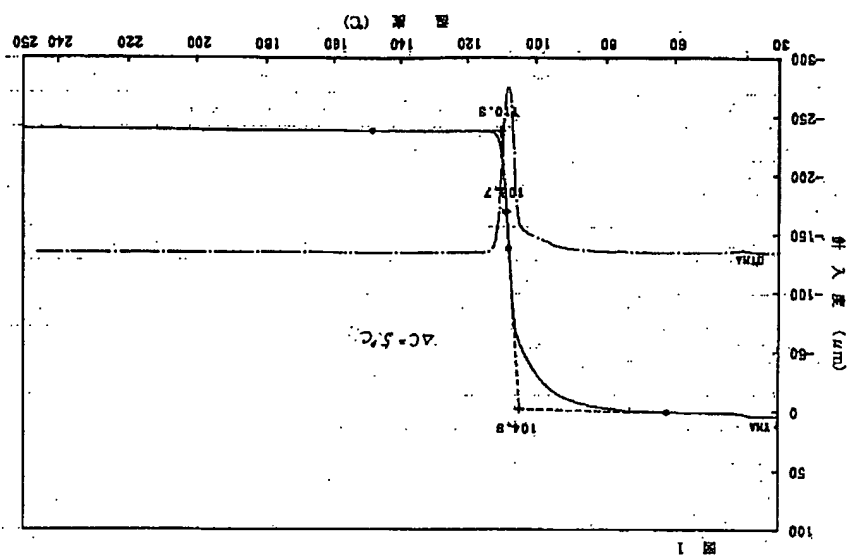
【発明の効果】本発明のホットメルト接着剤は、従来の技術のポリウレタン系ホットメルト接着剤では得られなかったシャープメルト性を有する。シャープメルト性が良好なため熱圧着したときの芯地へのしみ込みが良く、従って接着強度が大きく、耐洗濯および耐ドライクリーニング性も良好である。しかも従来のポリアミド系接着剤では得られない柔軟な風合いを保持している。また、水中で容易に接着剤の粉末やペーストを製造できるの

で、従来の製法に比べ低コストのホットメルト接着剤を実現できる。上記効果を奏することから、本発明のホットメルト接着剤は衣料用途や各種産業資材の芯地の製造にとくに有用である。

【図面の簡単な説明】

図1は実施例6に用いた樹脂粉末(P6)のTMAチャート、図2は比較例5に用いた樹脂粉末(P11)のTMAチャートである。図中、実線はTMA曲線、鎖線はTMA微分曲線を示す。

【図1】



【図2】

